

10-
66-

**This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

**Defective images within this document are accurate representations of
the original documents submitted by the applicant.**

Defects in the images may include (but are not limited to):

- **BLACK BORDERS**
- **TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- **FADED TEXT**
- **ILLEGIBLE TEXT**
- **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- **COLORED PHOTOS**
- **BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS**
- **GRAY SCALE DOCUMENTS**

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

⑤ Int. Cl. 3 - Int. Cl. 2

Int. Cl. 2:

C 07 C 57/04

C 07 C 51/28

⑨ **BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND**

DEUTSCHES



PATENTAMT

DE 30 02 829 A 1

⑪

Offenlegungsschrift

30 02 829

⑫

Aktenzeichen:

P 30 02 829.6

⑬

Anmeldetag:

26. 1. 80

⑭

Offenlegungstag:

31. 7. 80

⑮

Unionspriorität:

⑯ ⑰ ⑱

30. 1. 79 Japan P 8766-79

⑲

Bezeichnung:

Zweistufiges Verfahren zur Herstellung von Acrylsäure

⑲

Anmelder:

Mitsubishi Petrochemical Co., Ltd., Tokio

⑲

Vertreter:

Haßler, W., Dr.; Schrumpf, F., Dipl.-Chem.; Pat.-Anwälte,
5880 Lüdenscheid und 5160 Düren

⑲

Erfinder:

Kadowaki, Koju; Sarumaru, Kohei; Ibaraki; Siibano, Takeshi, Yokkaichi,
Mie (Japan)

DE 30 02 829 A 1

03.01.80

3002829

Patentanwältin
Dr. W. Haßler
Dipl.-Chem. F. Schrumpf
Postfach 17 04

Lüdenscheid, den 25. Januar 1980
A 80 006

5593 Lüdenscheid

Anmelderin: Firma Mitsubishi Petrochemical Company Ltd.

5-2, Marunouchi 2-Chome

Chyoda, Tokyo, Japan

Zweistufiges Verfahren zur Herstellung von Acrylsäure

Patentansprüche

1. Zweistufiges Verfahren zur Herstellung von Acrylsäure durch katalytische Dampfphasenoxidation, wonach ein Gasgemisch von Propylen, Dampf und Luft in einer ersten Reaktionsstufe zur Umsetzung von Propylen hauptsächlich in Acrolein und danach das gasförmige Reaktionsprodukt der ersten Reaktionsstufe in einer zweiten Reaktionsstufe zur Umwandlung des Acrolein hauptsächlich in Acrylsäure behandelt wird, gekennzeichnet durch folgende Merkmale:

A. in der ersten Reaktionsstufe wird ein Misch-Oxidkatalysator der Zusammensetzung

10 $\text{Mo}_a \text{Bi}_b \text{Ni}_c \text{Co}_d \text{Fe}_e \text{Na}_f \text{Mn}_g \text{B}_h \text{K}_i \text{Si}_j \text{O}_k$
mit Atomverhältnissen $a = 12$, $b = 4$ bis 7 , $c = 0,05$ bis 5 , $d = 0,05$ bis 5 , $e = 0,05$ bis 2 , $f = 0$ bis 1 , $g = 0$ bis 1 , $(f + g) = 0,01$ bis 1 , $h = 0,02$ bis 2 , $i = 0$ bis 1 , $j = 6$ bis 43 und mit x als einer Zahl entsprechend der Wertigkeit eines von Sauerstoff verschiedenen Elements eingesetzt wird;

15 B. das während der ersten Reaktionsstufe in ein Katalysatorbett eingeleitete Gasgemisch hat eine Zusammensetzung Molverhältnis Sauerstoff/Propylen = $(1,1 \text{ bis } 2,0)/1$, eine Propylenkonzentration zwischen 7 und 13 Prozent und eine Dampfkonzentration zwischen 2 und
20 30 Prozent und vor Einleitung in das Katalysatorbett eine Temperatur von 260°C oder weniger, und die Reaktionsbedingungen des Katalysatorbetts der ersten Reaktionsstufe sind Reaktionstemperatur 260 bis 370°C und Einwirkungsdauer 1 bis 6 Sekunden;

C. ein zweites Gasgemisch aus dem gasförmigen Reaktionsprodukt der

030031/0860

ersten Reaktionsstufe und einem durch Zusatz von Luft oder Sauerstoff zu einem von dem gasförmigen Reaktionsprodukt der zweiten Reaktionsstufe abgetrennten Restgas wird in ein Katalysatorbett für die zweite Reaktionsstufe eingeleitet, wobei der Sauerstoffgehalt des zweiten Gasgemisches entsprechend einem Molverhältnis $X/Y = (1,6 \text{ bis } 2,8)/1$ mit X als Summe des Sauerstoffanteils des Gasgemisches der ersten Reaktionsstufe und des dem Abgas zugesetzten Sauerstoffanteils und mit Y als Propylenanteil des Gasgemisches der ersten Reaktionsstufe eingestellt wird, und wobei die Temperatur des zweiten Gasgemisches vor Einleitung in das Katalysatorbett der zweiten Reaktionsstufe 230°C oder weniger beträgt, wobei das Restgas ein Teil eines Restgases ist, das durch Kühlung des gasförmigen Reaktionsprodukts der zweiten Reaktionsstufe und durch Entfernung eines größeren Anteils der enthaltenen Acrylsäure durch Kondensation gewonnen ist.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Katalysator der zweiten Reaktionsstufe ein Mischoxid enthaltend Molybdän und/oder Vanadin ist.

3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Mischoxid Molybdän, Vanadin, Antimon, Nickel, Niob und Kupfer enthält.

Patentanwältin
Dr. W. Haßler
Dipl.-Chem. F. Schrupp
Postfach 17 04

Lüdenscheid, den 25. Januar 1960
A 80 006

3002829

3000 Lüdenscheid

Anmelderin: Firma Mitsubishi Petrochemical Company Ltd.
5-2, Marunouchi 2-Chome
Chyoda, Tokyo, Japan

Zweistufiges Verfahren zur Herstellung von Acrylsäure

Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein zweistufiges Verfahren zur Herstellung von Acrylsäure durch katalytische Dampfphasenoxidation, wonach ein Gasgemisch von Propylen, Dampf und Luft in einer ersten Reaktionsstufe zur Umsetzung von Propylen hauptsächlich in Acrolein und 5 danach das gasförmige Reaktionsprodukt der ersten Reaktionsstufe in einer zweiten Reaktionsstufe zur Umwandlung des Acrolein hauptsächlich in Acrylsäure behandelt wird.

Die Erfindung erstrebt die Bereitstellung eines technisch sicheren und wirtschaftlichen Verfahrens zur Herstellung von Acrylsäure 10 durch die genannte Oxidation, durch das zahlreiche noch ungelöste Probleme durch Verwendung eines speziellen Katalysators und Auswahl spezieller Reaktionsbedingungen für die erste Reaktionsstufe und durch Zufuhr von Sauerstoff in spezieller Weise sowie durch Auswahl spezieller Reaktionsbedingungen für die zweite Reaktionsstufe behoben 15 werden.

Zur Herstellung von Acrylsäure ist die katalytische Dampfphasenoxidation von Propylen in zwei Stufen bekannt und technisch ausgenutzt. In der ersten Reaktionsstufe wird Propylen mit Luft und Dampf oder einem inerten Gas wie Stickstoff gemischt, und das Gasgemisch 20 wird zwecks Umwandlung des Propylen hauptsächlich in Acrolein und Acrylsäure als Nebenprodukt in einen Reaktionsraum eingeleitet. Das aus der ersten Reaktionsstufe austretende Gas wird ohne Trennung der Reaktionsprodukte in den Reaktionsraum der zweiten Reaktionsstufe eingeleitet, während das Acrolein hauptsächlich in Acrylsäure umgewandelt wird. 25 normalerweise wird die gebildete Acrylsäure gekühlt und

030031/0860

als wäßrige Lösung aus dem Gasstrom gewonnen und in der nachfolgenden Reinigung extrahiert, destilliert oder in ähnlicher Weise behandelt und dadurch isoliert. Nach einer anderen Arbeitsweise ist vorgeschlagen, den aus der zweiten Reaktionsstufe austretenden Gasstrom zu
5 kühlen und mit einem geeigneten Lösungsmittel zu absorbieren und dadurch abzutrennen.

Bei dieser Aufeinanderfolge von Verfahrensstufen beeinflusst die Wirksamkeit des Oxidationskatalysators weitgehend die Wirtschaftlichkeit der Herstellung, und entsprechend gibt es zahlreiche Vorschläge
10 für die Katalysatoren einer jeden Reaktionsstufe. Die Wirksamkeit dieser Katalysatoren hinsichtlich der Ausbeute des gewünschten Acrolein und der Acrylsäure ist normalerweise unter wirtschaftlichen Gesichtspunkten ausreichend hoch. Die Herstellung der gewünschten Produkte mit hohen Ausbeuten von 90 % und mehr ist bekannt, vgl. JA-AS
15 17 711/1972, 27 490/1972, 41 329/1972, 42 241/1972, 42 813/1972, 1645/1973, 4763/1973, 4764/1973, 4755/1973 im Hinblick auf Katalysatoren für die erste Reaktionsstufe und JA-AS 12 129/1969, 19 296/1973, 169/1974, 11 371/1974, 10 432/1977 und 31 326/1977 sowie JA-OS 2011/1971, 8360/1972, 43 922/1974, 61 117/1974, 124 016/1974,
20 135 317/1974, 25 520/1975, 95 918/1975, 23 589/1977, 29 483/1977 und 29 484/1977 im Hinblick auf Katalysatoren für die zweite Reaktionsstufe. Bei Verwendung dieser Katalysatoren zur Herstellung von Acrylsäure in technischem Maßstab treten jedoch, abgesehen von der Ausbeute, gewisse Schwierigkeiten bei der Einstellung der technischen Verfahrensbedingungen auf.
25

Um das Verfahrenprodukt mit der erforderlichen hohen Produktivität, also hoher Raum-Zeit-Ausbeute, zu erhalten, wird die Propylenkonzentration in dem Ausgangsgemisch auf einen hohen Wert eingestellt. Es bestehen hierfür jedoch Einschränkungen wegen der Explosionsgefahr. Deshalb kann ein Anteil des für die gewünschten Verfahrenprodukte ausreichenden Sauerstoffs nicht bereitgestellt werden. Infolgedessen fällt die Umwandlung des Propylen oder Acrolein, und die Einzeldurchlaufausbeute sinkt ab. Es bilden sich leicht heiße Flecken im Innern des Katalysatorbetts, so daß die Temperatur unkontrolliert
30 ansteigen kann. Durch übermäßige Wärmebildung tritt zusätzlich eine Verschlechterung des Katalysators ein.

In diesem Zusammenhang ist als Maßnahme zur Verhinderung der Bildung heißer Flecken die Verdünnung des Katalysator in Bereichen hoher Wärmeerzeugung mit anderen inaktiven Stoffen bekannt, JA-AS

9859/1959. Eine derartige Maßnahme mit der Zielsetzung der Herstellung von Acrylsäure ist in der JA-OS 127 013/1976 beschrieben.

Andererseits bilden Propylen und Acrolein bei Mischung mit Luft ein explosives Gemisch. Um die Bildung solcher explosiver Gemische auszuschließen und gleichzeitig Sauerstoff in der für die Reaktion notwendigen Menge einzuleiten, wird üblicherweise ein inertes Gas wie Stickstoff oder Dampf, vorzugsweise Dampf zugegeben. Wenn jedoch der Dampfanteil groß ist, sinkt die Konzentration der Acrylsäure in der wäßrigen Lösung ab. Dies führt zu Nachteilen, nämlich einer Kostensteigerung für die Abtrennung der Acrylsäure oder einem Ansteigen der Verluste bei der Abtrennung.

Zur Lösung dieser Probleme ist das nachstehende Verfahren geeignet und z. B. in der JA-AS 30 688/1978 und der JA-OS 36 415/1976, 108 917/1977 und 15 314/1978 beschrieben: Nach Gewinnung und Abtrennung der Acrylsäure und des Wassers durch Kühlung, Absorption oder Auswaschen mit einem Lösungsmittel oder eine ähnliche Maßnahme aus dem in dem Reaktionssystem gebildeten Gasen verbleibt ein Restgas, das hauptsächlich Stickstoff, Kohlendioxid, Kohlenmonoxid und zusätzlich nicht umgesetztes Propylen, Acrolein und Sauerstoff umfaßt. Dieses Restgas wird anstelle von Dampf eingesetzt, um dadurch die Acrylsäurekonzentration der erhaltenen wäßrigen Lösung zu vergrößern. Da jedoch die Zusammensetzung der abgesaugten Gase von den Reaktionsbedingungen abhängt und infolgedessen schwankt, ist mit diesem Verfahren die Schwierigkeit einer komplizierten Verfahrensregelung sowie besonderer Maßnahmen zur Vermeidung eines explosiven Zustandes bei der Rückführung des Restgases verbunden, und besondere Maßnahmen zur Vermeidung von Gefahrenzuständen sind notwendig.

Als Maßnahme zur Erhöhung der Raum-Zeit-Ausbeute scheint zunächst die Erhöhung der Raum-Volumen-Geschwindigkeit zwecks Verkürzung der Koontaktzeit auf den ersten Blick geeignet. Da jedoch in diesem Fall die Reaktionstemperatur naturgemäß hoch ist, neigt die Selektivität der Reaktion zur Abnahme. Außerdem wird die Katalysatorlebensdauer verkürzt. Außerdem ist das Arbeiten im Hochtemperaturbereich nachteilig, auch weil die in den leeren Teilen des Reaktionsgefäßes aufgrund der nachstehend erläuterten spontanen Oxidation des Acrolein auftretende Verbrennungsreaktion unkontrollierbar ist.

Eine andere Maßnahme zur Vergrößerung der Raum-Zeit-Ausbeute ist die Anwendung einer Hochdruckreaktion, um dadurch die Umsetzungsmenge pro Zeiteinheit zu vergrößern. Diese Maßnahme ist innerhalb eines

bestimmten Druckbereichs wirksam. Wenn jedoch der Druck ein n hohen Wert erreicht, nimmt die molekulare Diffusionsgeschwindigkeit ab. Aus diesem Grund steigt der Diffusionswiderstand zwischen der Hauptmasse der Gasströmung und der Katalysatoroberfläche an, und infolgedessen sinkt die Ausbeute des gewünschten Produktes ab. Deshalb ist der Nutzen dieser Maßnahme begrenzt.

Ein weiteres schwieriges Problem bei der technischen Herstellung von Acrylsäure durch katalytische Oxidation von Propylen ist die Frage, wie die Gefahr vermieden oder herabgesetzt werden kann, daß unkontrollierte Verbrennungsreaktionen oder Verpuffungen auftreten, die auf spontane Oxidation von Acrolein im Dampfphasenausgangsteil der ersten Reaktionsstufe zurückgeführt werden können. Als Ergebnis der durchgeführten Versuche hat sich gezeigt, daß diese Verbrennung auftritt, wenn Acrolein und Sauerstoff gemeinsam vorhanden sind, und daß die Reaktionsgeschwindigkeit umso höher wird und zu einer plötzlichen und heftigen Verbrennung führt, je höher die Gastemperatur, je höher der Acroleinpartialdruck und je länger die Verweilzeit infolge des großen Reaktionsvolumens ist.

Zur Erzielung einer hohen Raum-Zeit-Ausbeute und zur Gewährleistung sicherer Produktionsbedingungen ist daher eine entsprechend abgestimmte technische Gegenmaßnahme erforderlich. Als Maßnahme zur Behebung dieser Schwierigkeiten offenbart die JA-OS 36 415/1976 ein Verfahren, das die Kühlung des Ausgangsgasstromes der zweiten Reaktionsstufe bei der zweistufigen Propylenoxidation, die Gewinnung der Acrylsäure aus der erhaltenen wäßrigen Lösung und die Rückführung des Restgasstromes unter entsprechender Aufteilung auf die erste und zweite Reaktionsstufe umfaßt. Als Gegenmaßnahme gegen die Acroleinverbrennung in der ersten Reaktionsstufe wird vorgeschlagen, dem Reaktionsgasgemisch unmittelbar am Austritt aus der Katalysatorzone der ersten Reaktionsstufe Luft und Restgas beizumischen und das Gemisch plötzlich auf eine Temperatur zwischen 150 und 320° C abzukühlen.

Dieses ist an sich eine wirksame Gegenmaßnahme gegen die Acroleinverbrennung. Da man jedoch die Zufuhr von Luft und Abgas zu der ersten und zweiten Reaktionsstufe innerhalb sehr enger Grenzen regeln muß, ist im nichtstationären Betrieb z. B. beim Anfahren und Abfahren einer Anlage ein sehr umständliches Regelverfahren erforderlich, um einen explosiven Zustand auszuschließen. Deshalb ist der Betrieb mit Gefahr verbunden. Da im einzelnen der Restsauerstoffgehalt des Restgases von der Reaktionsgeschwindigkeit jeder Stufe abhängt, muß

man die Ausgangssauerstoffkonzentration ständig überwachen und dem entsprechend die Luftzufuhrmenge, den Durchfluß des rückgeführten Gases, die Reaktionstemperatur und andere Größen regeln, so daß die Verfahrensführung sehr umständlich ist.

- 5 Außerdem kann der angegebene Temperaturbereich von 150 bis 320° C auch einen Bereich einschließen, in dem keine Verbrennungsunterdrückung möglich ist. Dann ist diese Maßnahme zur Erreichung des erstrebten Ziels ungeeignet. Obgleich auch die in der JA-OS 15 314/1973 beschriebene Maßnahme wirksam ist, läßt sich damit ein 10 explosiver Zustand innerhalb der ersten Reaktionsstufe nicht ausschalten.

Wenn auch die erläuterten Maßnahmen Teilverbesserungen der Probleme bringen, sind sie für eine sichere und wirtschaftliche technische Verfahrensführung nicht ausreichend.

- 15 Aufgabe der Erfindung ist die Behebung der genannten Schwierigkeiten.

Diese Aufgabe wird nach der Erfindung durch folgende Maßnahmen gelöst:

- A. in der ersten Reaktionsstufe wird ein Misch-Oxidkatalysator der 20 Zusammensetzung
- $$\text{Mo}_a \text{Bi}_b \text{Ni}_c \text{Co}_d \text{Fe}_e \text{Na}_f \text{Mn}_g \text{B}_h \text{K}_i \text{Si}_j \text{O}_k$$
- mit Atomverhältnissen $a = 12$, $b = 4$ bis 7 , $c = 0,05$ bis 5 , $d = 0,05$ bis 5 , $e = 0,05$ bis 2 , $f = 0$ bis 1 , $g = 0$ bis 1 , $(f + g) = 0,01$ bis 1 , $h = 0,02$ bis 2 , $i = 0$ bis 1 , $j = 6$ bis 48 und mit x als 25 einer Zahl entsprechend der Wertigkeit eines von Sauerstoff verschiedenen Elements eingesetzt wird;
- B. das während der ersten Reaktionsstufe in ein Katalysatorbett eingeleitete Gasgemisch hat eine Zusammensetzung Molverhältnis Sauerstoff/Propylen = $(1,1$ bis $2,0)/1$, eine Propylenkonzentration zwischen 7 und 13 Prozent und eine Dampfkonzentration zwischen 2 und 30 Prozent und vor Einleitung in das Katalysatorbett eine Temperatur von 260° C oder weniger, und die Reaktionsbedingungen des Katalysatorbettes der ersten Reaktionsstufe sind Reaktionstemperatur 260 bis 370° C und Einwirkungsdauer 1 bis 8 Sekunden;
- 35 C. ein zweites Gasgemisch aus dem gasförmigen Reaktionsprodukt der ersten Reaktionsstufe und einem durch Zusatz von Luft oder Sauerstoff zu einem von dem gasförmigen Reaktionsprodukt der zweiten Reaktionsstufe abgetrennten Restgas wird in ein Katalysatorbett für die zweite Reaktionsstufe eingeleitet, wobei der Sauerstoffgehalt

28-01-80

3002829

das zweite Gasgemisch entsprechend einem Molverhältnis
 $X/Y = (1,6 \text{ bis } 2,8)/1$ mit X als Summe des Sauerstoffanteils des
 Gasgemisches der ersten Reaktionsstufe und des dem Abgas zugesetz-
 ten Sauerstoffanteils und mit Y als Propylenanteil des Gasge-
 5 misches der ersten Reaktionsstufe eingestellt wird, und wobei die
 Temperatur des zweiten Gasgemisches vor Einleitung in das Kataly-
 satorbett der zweiten Reaktionsstufe 290°C oder weniger beträgt,
 wobei das Restgas ein Teil eines Restgases ist, das durch Kühlung des
 gasförmigen Reaktionsprodukts der zweiten Reaktionsstufe und durch
 10 Entfernung eines größeren Anteils der enthaltenen Acrylsäure durch
 Kondensation gewonnen ist.

Die Erfindung erreicht diese Zielsetzung durch Verwendung eines
 speziellen Katalysators und durch Auswahl spezieller Reaktionsbedin-
 gungen für die erste Reaktionsstufe sowie durch Sauerstoffeinleitung
 15 nach einer besonderen Arbeitsweise und schließlich durch Auswahl
 besonderer Reaktionsbedingungen für die zweite Reaktionsstufe.

Die Erfindung macht ein Oxidationsverfahren zur Herstellung von
 Acrylsäure durch katalytische Oxidation von Propylen technisch sicher
 und wirtschaftlich auswertbar. Dabei werden Erkenntnisse ausgedehnter
 20 Versuche verwertet, die bei Untersuchungen über die Kenngrößen des
 Oxidationskatalysators, die genaue Bestimmung der Explosionsgrenzen
 sowie Messungen über die Geschwindigkeit der spontanen Oxidation von
 Acrolein gewonnen sind. Die Erfindung ist hinsichtlich der Ausgangs-
 stoffe und deren wirkungsvoller Verwendung von großem Vorteil. Außer-
 25 dem ermöglicht die Erfindung sichere Verfahrensbedingungen und Regel-
 vorgänge.

Wie bereits erläutert, betrifft die Erfindung die Herstellung
 von Acrylsäure durch zweistufige katalytische Dampfphasenoxidation.
 Bei dem Verfahren nach der Erfindung sind die Zusammensetzung des
 30 Katalysators und die Reaktionsbedingungen jeder Stufe genau festge-
 legt. Doch hinsichtlich anderer Größen, als sie von der Erfindung
 notwendigerweise betroffen sind, können andere bekannte Verfahrensbe-
 dingungen zur Anwendung kommen, solange dieselben nicht mit der
 Zielsetzung der Erfindung in Widerspruch stehen.

35

1. Erste Reaktionsstufe

Die Erfindung sieht einmalige Eigenschaften hinsichtlich des
 Katalysators und der Reaktionsbedingungen der ersten Reaktionsstufe
 vor. Um eine hohe Produktivität, d. h. Raum-Zeit-Ausbeute des g -

030031/0860

24-01-60

3002829

wünschten Erzeugnisses zu erreichen, wird für die erste Reaktionsstufe die Zusammensetzung des Ausgangsgasgemisches im Hinblick auf eine hohe Propylenkonzentration, einen minimalen für die Reaktion erforderlichen Sauerstoffanteil und einen minimalen zur Vermeidung des explosiven Bereichs erforderlichen Anteil des Verdünnungsgases gewählt. Dieses Ausgangsgasgemisch wird in einem Durchlauf über eine stabile und langlebige Katalysatorzusammensetzung mit hoher Ausbeute in das gewünschte Produkt umgewandelt. Im einzelnen liegt die Dampfkonzentration des Propylen, Dampf und Luft enthaltenden Gasgemisches bei 2 bis 10 30 %, vorzugsweise 5 bis 25 %; das Sauerstoff/Propylen-Molverhältnis beträgt (1,1 bis 2,0)/1, vorzugsweise (1,2 bis 1,8)/1, die Propylenkonzentration 7 bis 13 %, vorzugsweise 8 bis 12 %.

Als Verdünnungsgas, das die Zusammensetzung außerhalb des explosiven Bereichs einstellt, werden normalerweise Stickstoff, Kohlendioxid, Dampf und andere benutzt. Im Rahmen der Erfindung wird jedoch der minimal notwendige Dampfanteil eingesetzt, damit sichere Betriebsbedingungen, maximale Wirksamkeit im Hinblick auf die Explosionsgrenzen und die Wärmeleitfähigkeit und darüberhinaus eine stabile Aufrechterhaltung der Reaktivität des Katalysators gewährleistet sind.

20 Für dieses Ausgangsgas besteht die Gefahr der Zersetzung und Verbrennung des Propylen, wenn das Gas bei hoher Temperatur von 300° C oder mehr in dem leeren Raum des Reaktionsgefäßes verweilt, wobei diese Temperatur von der Zusammensetzung des Gases abhängt, siehe Vergleichsbeispiele. Deshalb muß man dieses Gas nach Vorerhitzung mit 25 einer Gastemperatur von nicht mehr als 260° C, vorzugsweise zwischen 130 und 250° C in das Reaktionsgefäß einleiten. Wenn darüberhinaus eine Vorerhitzung des Ausgangsgases auf die Reaktionstemperatur des Katalysators erforderlich ist, empfiehlt es sich deshalb, eine Vorerhitzungszone gefüllt mit Teilchen eines inaktiven Stoffes wie α -Aluminiumoxid, Alundum oder Carborund im Eintrittsbereich des Reaktionsrohres vorzusehen.

Damit man bei Verwendung eines solchen Gases Acrolein und Acrylsäure mit hoher Umwandlung erhält, muß die Selektivität des Katalysators hoch sein. Denn wenn nicht die Selektivität des Katalysators 35 groß ist, ergibt sich ein Sauerstoffmangel. Dann läßt sich die Umwandlung nicht durch eine Arbeitsweise wie Erhöhung der Reaktionstemperatur steigern. Außerdem kann ein Sauerstoffmangel zu einer Verschlechterung des Katalysators führen, so daß in manchen Fällen die Lebensdauer des Katalysators verkürzt wird.

030031/0860

19-01-60

3002829

- Damit eine hohe Wirksamkeit über eine lange Zeitdauer unter den Bedingungen einer hohen Propylenkonzentration von 7 bis 15 % und einem vergleichsweise geringen Sauerstoffanteil mit einem Sauerstoff/Propylen-Molverhältnis von (1,1 bis 2,0)/1 sichergestellt ist, ist ein speziell bereitgestellter Katalysator notwendig. Die Katalysatorzusammensetzung im Rahmen der Erfindung erfüllt diese Forderungen. Man kann sagen, daß das Verfahren nach der Erfindung durch Einsatz dieser Katalysatorzusammensetzung in der ersten Reaktionsstufe technisch verwertbar wird.
- 10 Der in der ersten Reaktionsstufe eingesetzte Katalysator hat eine Zusammensetzung der oben angegebenen Formel. Unter der Voraussetzung dieser Zusammensetzung ist das Zubereitungsverfahren für den Katalysator nicht besonders eingeschränkt. Ein Beispiel der Zubereitung des Katalysators ist in einem nachstehenden Beispiel angegeben.
- 15 Unter Rückgriff auf die vorstehend aufgeführten Beispiele des Standes der Technik stehen dem Fachmann Beispiele für die Zubereitung zur Verfügung. Die Verwendung von Trägerstoffen oder Verdünnungsmitteln wie Tonerde oder Carborund, die normalerweise in Katalysatoren dieser Art eingesetzt werden, ist nicht ausgeschlossen.
- 20 Insbesondere im Falle der Verwendung eines Festbettkatalysators liegt eine weitere Möglichkeit im Einsatz mehrerer Katalysatoren unterschiedlicher Zusammensetzung, womit eine Verteilung der Katalysatoraktivität in Strömungsrichtung des Reaktionsgases möglich ist, um dadurch lokale Wärmeerzeugung auszuschalten. In diesem Fall brauchen
- 25 nicht alle Katalysatoren innerhalb der oben beschriebenen Zusammensetzung liegen. Die Gestalt und Form des Katalysators kann im Rahmen der Katalysatoren dieser Art liegen. Jedoch muß in erster Linie das Porenvolumen möglichst groß innerhalb eines Bereiches sein, in dem die mechanische Festigkeit des Katalysators nicht leidet. Dadurch wird
- 30 der Diffusionswiderstand innerhalb der Katalysatorteilchen verringert. Es eignet sich eine Form, bei der das Verhältnis Außenfläche/Volumen groß ist, z. B. ein Zylinder mit kleinem Durchmesser und langer Achse, ein plattenförmiger Zylinder oder eine Tablette, eine Sattelform oder ein Ringkörper.
- 35 Die Reaktion der ersten Stufe erfolgt während einer Einwirkungs-dauer von 1 bis 8 sec. Eine Temperatureinstellung auf einen Wert für ein Propylenumwandlung von 90 % oder mehr ist wünschenswert. Eine kürzere Einwirkungs-dauer bringt Schwierigkeiten bei der Ausschaltung der Reaktionswärme. Da die Temperatur aufgrund der Umsetzung von 90 %

030031/0860

26-01-80

3002829

oder mehr hoch ist, ist die Unterdrückung einer spontanen Acroleinoxidation am Ausgang des Reaktionsgefäßes schwierig, auch bei Anwendung der erfindungsgemäßen Maßnahmen. Bei einer Reaktionstemperatur von nicht mehr als 370°C , vorzugsweise nicht mehr als 350°C ist die Anwendung der Erfindung wirkungsvoll. Wenn jedoch die Temperatur unter 260°C abfällt, fällt auch die Propylenumwandlung und die Ziele der Erfindung lassen sich nicht verwirklichen. Die bevorzugte Reaktionstemperatur liegt zwischen 270 und 350°C . Wenn die Einwirkungs-
 5 dauer 8 sec übersteigt, läßt sich das Verfahren im Hinblick auf die Raum-Zeit-Ausbeute nicht wirtschaftlich durchführen. Eine Einwirkungs-
 10 dauer von 2 bis 6 sec wird bevorzugt.

Die Propylenumwandlung soll einen solchen Wert haben, daß die Gesamtausbeute der in der ersten Stufe gewünschten Produkte, nämlich Acrolein und Acrylsäure maximal ist, und normalerweise eine
 15 Umwandlung von 95 % oder mehr bei Einsatz des Katalysators nach der Erfindung erreicht wird. Ein Betrieb mit einer Propylenumwandlung von 90 % oder weniger ist nicht wünschenswert, da dann die Konzentration des in die zweite Stufe eingeleiteten Propylen ansteigt. Dies bedingt eine Erhöhung des als Nebenprodukt anfallenden Propionsäureanteils
 20 und bringt in manchen Fällen Schwierigkeiten mit der Produktqualität.

2. Zweite Reaktionsstufe

Am Ausgang des Katalysatorbetts der ersten Stufe wird dem austretenden Gas ein Gasgemisch aus einem Teil des Restgases, das aus der Gewinnung und Reinigung der Acrylsäure und der kondensierbaren Komponenten wie Wasser durch Kühlung des Ausgangsgastromes der zweiten
 25 Reaktionsstufe herrührt, und aus Luft oder Sauerstoff zugesetzt. Dadurch wird die Temperatur des austretenden Gases auf einen Wert von 280°C oder weniger, vorzugsweise zwischen 200 und 270°C abgekühlt.
 30 Damit gleichzeitig wird der Acroleinpartialdruck verringert. Dadurch kann bis auf ein vernachlässigbares Ausmaß die Verbrennung infolge der spontanen Acroleinoxidation unterdrückt werden. Die Kühlung auf die genannte Temperatur erfolgt auch in Verbindung mit der Anwendung eines Wärmetauschers.

35 Aufgrund der durchgeführten Versuche hat sich ergeben, daß die Geschwindigkeit der spontanen Oxidation eine Abhängigkeit zeigt. Es zeigen sich Unterschiede aufgrund der Form des Reaktionsraumes, im Übergangsbereich zwischen den Reaktionsstufen in Abhängigkeit von dem Acroleinpartialdruck. Die effektive Aktivierungsenergie ist bemerkens-

030031/0860

wert hoch und liegt zwischen 150 und 250 kJ/mol. Da die Geschwindigkeit der Oxidationsreaktion in der ersten Stufe im wesentlichen proportional zum Propylenpartialdruck ist und die Aktivierungsenergie 33 bis 63 kJ/mol beträgt, ist nach den gewonnenen Erkenntnissen eine Erniedrigung der Reaktionstemperatur bei Erhöhung des Propylenpartialdrucks zur Erhöhung der Raum-Zeit-Ausbeute und Unterdrückung der spontanen Oxidation wirksam.

Die am Austritt der ersten Reaktionsstufe zugesetzte Sauerstoffmenge ist die für die Umsetzung in der zweiten Reaktionsstufe notwendige Sauerstoffmenge; Luft oder Sauerstoff werden so zugeführt, daß die Summe dieser Menge und der am Eintritt der ersten Stufe zugeführten Menge 1,6 bis 2,8, vorzugsweise 1,7 bis 2,6 der am Eintritt der ersten Stufe zugeführten Propylenmenge ausmacht. Da Luft oder Sauerstoff als Gemisch mit Restgas zugegeben werden, entsteht bei der Mischung mit dem Austrittsgas der ersten Stufe keine explosive Zusammensetzung, so daß die Verfahrensführung sicher ist.

Die Mischung von Luft in unbehandeltem Zustand mit dem Austrittsgas der ersten Stufe ist vom Standpunkt der Sicherheit nicht zweckmäßig, da sich lokale Zusammensetzungen innerhalb des Explosionsbereichs von Acrolein bilden können. Das rückzuführende Restgas enthält hauptsächlich Stickstoff, Kohlendioxid, Kohlenmonoxid, nicht kondensiertes Wasser, Acetaldehyd. Jedoch sind in Abhängigkeit von den Verfahrensbedingungen ein erheblicher Anteil des nichtumgesetzten Propylen und Acrolein in dem Restgas enthalten. Da dieses nichtumgesetzte Acrolein in der zweiten Stufe in Acrylsäure umgewandelt wird, kann man eine höhere Acrylsäureausbeute erzielen als bei einem Verfahren ohne Rückführung. Deshalb ist es zweckmäßig, das in der kondensierten wässrigen Lösung der Acrylsäure enthaltene Acrolein wiederzugewinnen, z. B. durch Abtrennen unter vermindertem Druck oder durch Durchblasen von Luft, Stickstoff oder dgl. als Trägergas durch die Lösung und durch Rückführung unter Vermischung mit dem Restgas. Es hat sich gezeigt, daß eine Rückführungsgasmenge in einem Bereich von 20 bis 70 % der Austrittsgasmenge der zweiten Stufe wirksam und auch verfahrensmäßig verwirklichtbar ist.

Für den in der zweiten Stufe eingesetzten Katalysator gibt es keine Einschränkung. Jeder Katalysator ist brauchbar, solange die Umwandlung des Acrolein 90 % oder mehr bei einer Temperatur zwischen 220 und 340° C und einer Einwirkungsdauer von 0,5 bis 6 sec beträgt und solange der Katalysator stabil ist und eine hohe Selektivität für

Acrylsäure hat. Beispiele sind Katalysator n auf Molybdän- und/oder Vanadinsgrundlage, insbesondere Mehrkomponentenkatalysatoren. Einzelbeispiele sind Oxidzusammensetzungen, die Molybdän, Vanadin, Antimon, Nickel, Niob, Kupfer und dgl. enthalten.

- 5 Die Gewinnung der Acrylsäure aus dem Austrittsgas der zweiten Reaktionsstufe erfolgt normalerweise durch Kondensation und Kühlung der Acrylsäure zusammen mit Wasser und anderen kondensierbaren Stoffen. Diese Kühlung erfolgt mittels einer Kühlvorrichtung, die ein- oder mehrstufige Wärmeaustauscher enthält. Um die Polymerisation der
- 10 Acrylsäure während dieser Kühlung auszuschließen, kennt man auch ein Verfahren, das den Zusatz eines Polymerisationsinhibitors zu der kondensierten Reaktionsflüssigkeit und eine Gegenstromwechselwirkung zwischen dieser Reaktionsflüssigkeit und einem Produktgas, das zuvor bis in die Nähe seines Taupunktes gekühlt worden ist, umfaßt, damit
- 15 der Polymerisationsinhibitor gleichzeitig mit der Kühlung zugemischt wird und dadurch die kondensierbaren Stoffe abgetrennt werden. Die Kühlung erfolgt normalerweise in einem solchen Ausmaß, daß die Gastemperatur zwischen 50 und 5° C liegt. Bei dieser Temperatur werden andere kondensierbare Stoffe als Acrylsäure wie als Nebenprodukte
- 20 entstehendes Wasser und Essigsäure auch kondensiert. Nicht umgesetztes Acrolein löst sich teilweise und ist in dem Kondensat enthalten.

Nachdem die kondensierbaren Stoffe abgetrennt sind, empfiehlt es sich, das Gas mit Kühlwasser in Wechselwirkung zu bringen, um dadurch nichtkondensierte Acrylsäure zu absorbieren und wiederzugewinnen.

- 25 Wenn jedoch hierfür ein großer Wasseranteil eingesetzt wird, wird die Füllbehandlung des Wasser in einer nachfolgenden Behandlungsstufe unwirtschaftlich. Daher empfiehlt es sich, die Menge dieses Wassers möglichst klein zu halten.

30 3. Reaktionsgefäß für die beiden Stufen und andere Einzelheiten

Die Anwendung eines hohen Reaktionsdruckes für die beiden Reaktionsstufen ist nicht notwendig. Ein Reaktionsdruck von 0 bis 30 N/cm², vorzugsweise 0 bis 20 N/cm² ist für die Herstellung des gewünschten Produkts in hoher Ausbeute zweckmäßig.

- 35 Normalerweise wird ein Reaktionsgefäß mit einem Mehrrohr- oder Mantelrohrwärmeaustauscher eingesetzt, das innerhalb eines Mantels, durch den ein Heizmittel strömt, ein Bündel von Reaktionsrohren umfaßt. Bei der Verwirklichung der Erfindung ist zur Unterdrückung lokaler Wärmeerzeugung und zur Vergleichmäßigung der Reaktionstempera-

tur die Verwendung von Reaktionsrohren mit Innendurchmessern von 15 bis 40 mm, vorzugsweise 15 bis 30 mm und in der Anordnung, bei der das Heizmittel und das Reaktionsgas im Gleichstrom fließen, zweckmäßig. Zur Erhöhung der Raum-Zeit-Ausbeute ist außerdem eine solche vorherige Packung des Katalysators wirkungsvoll, daß die Aktivität pro Volumeneinheit vom Eintritt, wo die Wärmeerzeugung groß ist, durch den Mittelteil des Reaktionsgefäßes abnimmt. Man kann hierfür verschiedene Katalysatoren unterschiedlicher Aktivität einsetzen. Man kann jedoch auch einfach den Katalysator beladen, indem man ihn entsprechend mit Teilchen eines inaktiven Stoffes wie α -Aluminiumoxid, Alundum, Mullit oder Karborund verdünnt.

4. Versuche und Beispiele

Verschiedene im folgenden verwendete Größen sind hier definiert:

15

$$\text{Einwirkungsdauer (sec)} = \frac{\text{Schüttdichte (l) der Katalysatorpackung}}{\text{Durchfluß (l/h) des Eintrittsgases}} \times 3600$$

20

$$\text{Umwandlung (\%)} = \frac{\text{eingeleit. Propylen - nichtumgesetz. Propylen}}{\text{eingeleitetes Propylen (jeweils in mol)}} \times 100$$

$$\text{Ausbeute von i} = \frac{\text{mol gebildetes i} \times \text{C-Atomzahl pro Molekül i}}{\text{Mol eingeleitetes Propylen} \times 3} \times 100$$

$$25 \text{ Selektivität von i (\%)} = \frac{\text{Ausbeute der Verbindung i}}{\text{Propylenumwandlung}} \times 100$$

Grenzen der Erhitzungstemperatur der Eintrittsgase

Vergleichversuche 1 bis 4

30 Am Ober- und Unterende eines zylindrischen Reaktionsgefäßes aus nichtrostendem Stahl mit einem Innendurchmesser von 150 mm und einer Länge von 350 mm werden Eintritts- und Austrittsgasstutzen angebracht. Ein Thermoelement zur Temperaturmessung wird im Zentrum des Mittelteils des Reaktionsgefäßes eingebaut. Das gesamte Reaktionsgefäß ist mittels eines elektrischen Heizers beheizbar. Als Ausgangsstoff wird ein Gasgemisch von 10 % Propylen, 73 % Luft und 17 % Dampf unter einem Druck von 15 N/cm² eingeleitet. Die Einwirkungsdauer beträgt 4 sec. Die Ergebnisse der Propylenreaktion für ein leeres Gefäß und ein mit Teilchen eines inaktiven Stoffes gefülltes Gefäß

28-01-00

3002829

sind in der nachst henden Tabell 1 angegeben.

Tabelle 1

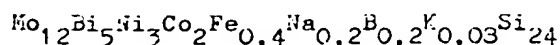
5 Vergleichversuch	1	2	3	4
			α -Aloxid-	Mullit-
Stoffpackung	keine	keine	Kugeln	Kugeln
			5 mm \emptyset	5 mm \emptyset
Gefäßtemperatur ($^{\circ}$ C)	350	360	350	350
10 Propylenumwandlung %	5,5	Spuren	Spuren	Spuren
CO ₂ -Bildung	ja	Spuren	Spuren	Spuren
Gastemperatur	allmähliches	keine	keine	keine
im Gefäß	Ansteigen	Änderung	Änderung	Änderung

15 Herstellung des Katalysator für die erste Stufe und Umsetzung bei hoher Propylenkonzentration

Beispiel 1

941 g Ammoniumparamolybdat werden in 4 l klares Wasser eingegeben und durch Erwärmen gelöst. Gesondert werden 71,8 g Eisen-III-Ni-
 20 trat, 258 g Kobaltnitrat und 387 g Nickelnitrat in 600 ml klares Wasser gegeben und durch Erwärmen gelöst. Unter ausgedehntem Rühren werden die beiden Lösungen allmählich gemischt. In die Mischflüssigkeit wird eine Lösung eingegeben, die durch Lösen von 8,5 g Borax, 3,8 g Natriumnitrat und 3,6 g Kaliumnitrat in 400 ml klarem Wasser unter Er-
 25 wärmen gewonnen wird. Das erhaltene Gemisch wird ausgiebig gerührt. Diesem Flüssigkeitsgemisch wird eine Lösung zugegeben, die durch Lösen von 1077 g Wismutnitrat in einer wässrigen Lösung von 120 ml Salpetersäure in 980 ml klarem Wasser gewonnen ist. Die erhaltene Flüssigkeit wird gerührt. Dieser Flüssigkeit werden 640 g Siliciumoxid
 30 zugegeben. Das erhaltene Gemisch wird gerührt und dadurch gemischt.

Die erhaltene Aufschlämmung wird erhitzt und zur Trockne konzentriert. Der erhaltene Feststoff wird durch Erhitzen in Luft bei 300 $^{\circ}$ C zersetzt, pulverisiert und tablettiert zu Tabletten von 5 mm Durchmesser und 3 mm Höhe. Diese Tabletten werden in Luft bei 500 $^{\circ}$ C
 35 4 Stunden lang calciniert. So erhält man einen Katalysator. Berechnet aus den Anteilen der eingesetzten Ausgangsstoffe hat der Mischoxidkatalysator eine Zusammensetzung in Atomverhältnissen der Metallkomponenten



030031/0860

030031/0860

3002829

250 ml dieses Katalysators werden mit einem Verdünnungsmittel (Mullitkugeln v n 4 mm Durchmesser) im Verhältnis 1:1 gemischt. Das erhaltene Gemisch wird in ein Reaktionsrohr mit einem Innendurchmesser von 20 mm und einer Länge von 2200 mm und mit einem Mantel für ein Heizmittel eingefüllt. Zur Erhitzung auf 310° C wird eine Salzschnmelze benutzt, so daß die Oxidation des Propylen abläuft.

Das Reaktionsgas enthält 10 % Propylen, 73 % Luft und 17 % Dampf und strömt unter einem Druck von 10 N/cm² am Eintritt des Reaktionsrohres bei einer Einwirkungsdauer von 4,2 sec über das beschriebene Katalysatorbett. Die Versuchsergebnisse sind in der nachstehenden Tabelle 2 angegeben.

Tabelle 2

15	Propylen- umwandlung (%)	AL- Ausbeute (%)	AA- Ausbeute (%)	(AL + AA)- Selektivität (%)
1. Tag	97,8	77,3	14,1	93,5
20 30. Tag	97,6	79,9	12,7	94,9

Abkürzungen: AL = Acrolein, AA = Acrylsäure

Beispiele 2, 3 und 4

25 Katalysatoren der in Tabelle 3 angegebenen Zusammensetzung werden ähnlich wie im Beispiel 1 angegeben zubereitet. Der Ausgangsstoff für Mn ist Manganborat. Die Reaktionen werden mit den im Beispiel 1 angegebenen Reaktionsbedingungen mit Abwandlung der Partietemperatur durchgeführt. Man erhält die in Tabelle 4 angegebenen Ergebnisse.

30

Tabelle 3

Katalysatorzusammensetzung (Atomverhältnisse)

35 Beispiel 2	Mo ₁₂ Bi ₅ Ni ₃ Co ₂ Fe _{0,4} B _{0,4} Mn _{0,1} K _{0,03} Si ₂₄
Beispiel 3	Mo ₁₂ Bi ₅ Ni ₃ Co ₂ Fe ₁ B _{0,4} Mn _{0,1} K _{0,03} Si ₁₈
Beispiel 4	Mo ₁₂ Bi _{6,5} Ni ₂ Co ₂ Fe _{0,8} Na _{0,1} B _{0,2} K _{0,03} Si ₁₈

030031/0860

Tabelle 4

5	Reaktions- temp. (° C)	Propylen- Umwandlung (%)	AL- Ausbeute (%)	AA- Ausbeute (%)	(AL + AA)- Ausbeute (%)
Beispiel 2	305	97,5	78,5	13,5	94,4
10 Beispiel 3	300	98,2	75,8	14,6	92,1
Beispiel 4	310	98,3	77,9	14,2	93,7

Propylenkonzentrationsänderung in der ersten Reaktionsstufe

15 Beispiel 5 und 6 sowie Vergleichsversuch 5

Unter Verwendung des Katalysator nach Beispiel 4 und unter Änderung der Zusammensetzung des Eintrittsgasgemisches für die Reaktion wird die Änderung der Katalysatorwirksamkeit während des Zeitablaufs untersucht.

20 Die Reaktionsbedingungen sind in Tabelle 5 angegeben, die Reaktionsergebnisse in Tabelle 6.

Reaktionsrohr: 200 mm Innendurchmesser, Länge 2 200 mm,
Heizmantel

Menge der Katalysatorpackung: 250 ml (verdünnt mit einer gleichen Menge Mullitkugeln (4 mm Durchmesser))

25

Reaktionsdruck: 10 H/cm²

Einwirkungsdauer: 4,2 sec

30

Tabelle 5

	<u>Eintrittsgaszusammensetzung (%)</u>			Partie- temp. (° C)
	<u>Propylen</u>	<u>Dampf</u>	<u>Luft</u>	
35 Beispiel 5	8	25	67	310
Beispiel 6	12	10	78	310
Vergl.V. 5	14	0	86	335

Tabelle 6

	Anzahl der Tage	Propylen- Ausbeute (%)	AL- Ausbeute (%)	AA- Ausbeute (%)	(AL + AA)- Selektivität (%)
5					
Beispiel 5	1	98,6	77,9	13,8	93,0
	30	97,9	81,5	11,6	95,1
Beispiel 6	1	97,0	74,4	14,6	91,8
10	30	97,1	79,3	12,8	94,9
Vergl.V. 5	1	92,1	64,7	16,3	88,0
	-	-	-	-	-

Nach der Arbeitsweise der Beispiele 5 und 6 erhält man hohe 15 Ausbeuten, zeitliche Änderungen der Wirksamkeit sind nicht beobachtbar. Andererseits erkennt man aus dem Vergleichsversuch 1, daß bereits die Anfangswirksamkeit schlecht war.

Unterdrückung der spontanen Oxidation von Acrolein

Beispiel 7. Vergleichsversuche 6, 7 und 8

20 Die Größe der spontanen Oxidation des Acrolein am Ausgang der ersten Reaktionsstufe wird nach dem folgenden bei verschiedenen Temperaturen gemessen.

Dem jeweiligen Gasstrom der ersten Oxidationsstufe wird anstelle von Luft und rückgeleitetem Restgas in den angegebenen Anteilen nach 25 der Erfindung Stickstoff als überwiegende Komponente des Restgases beigemischt. Der Austrittsgasstrom der ersten Reaktionsstufe wird untersucht. Das Gas wird in ein nichtrostendes Gefäß mit bekanntem Innenvolumen eingeleitet. Durch ein Heizmittel erfolgt eine Aufheizung, und der Betrag der spontanen Oxidation wird aus der Analyse der 30 Zusammensetzungen der Eintrittsgase und der Austrittsgase bestimmt.

Zusammensetzung der Eintrittsgase:

	Acrolein	4,68 %
	Acrylsäure	0,75 %
	Propylen	0,12 %
35	Sauerstoff	4,93 %
	Dampf	20,07 %
	Stickstoff, Rest	69,40 %

Der Innendruck des Reaktionsgefäßes beträgt 20 N/cm^2 . Die Reaktionsbedingungen und Ergebniss sind in Tabelle 7 angegeben.

Tab lle 7

5	Gefäß- kapazität (ml)	Verweil- dauer (sec)	Temper. (° C)	spontane * Oxidation (%)
Beispiel 1	1100	6,5	280	Spuren
Vergl.V. 6	"	"	300	1,0
10 Vergl.V. 7	"	"	320	4,4
Vergl.V. 8	300	1,8	320	1,2

*Reduktion der Acroleinausbeute, bezogen auf Propylen

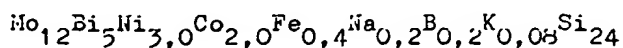
15 Reaktion des rückgeführten Restgases

Beispiel 8

Zwei Vielrohrreaktionsgefäße (Rohr und Mantel) mit jeweils vier nichtrostenden Stahlrohren von jeweils 20 mm Innendurchmesser und 3000 mm Länge werden unmittelbar miteinander verbunden. Die Reaktions-
20 gefäße werden durch eine im Heizmantel umlaufende Nitratschmelze erhitzt. Eine Düse zur Einleitung eines Gasgemisches aus Restgas und Luft wird unmittelbar im Anschluss an den Austritt der Reaktionsrohre des Reaktionsgefäßes der ersten Reaktionsstufe eingesetzt.

Das Gas aus dem Austritt der zweiten Reaktionsstufe wird in
25 einem Wärmeaustauscher gekühlt und im wesentlichen in einer Gas-Flüssigkeits-Trennvorrichtung in eine wäßrige Lösung von Acrylsäure und in Restgas getrennt. Nachdem das Restgas durch ein Druckeinstellventil geleitet ist, wird ein Teil desselben durch einen öllosen Verdichter geleitet, mit Luft angereichert und zu der genannten Düse rückge-
30 führt.

Porzellan-Raschig-Ringe in einer Schichthöhe von 20 cm werden in den Unterteil des Reaktionsgefäßes der ersten Reaktionsstufe auf der Eintrittsseite eingefüllt. Auf diese Schicht von Raschig-Ringen wird ein nach der Arbeitsweise des Beispiel 4 hergestellter Katalysator
35 der unten angegebenen Zusammensetzung in einer Menge von 700 ml pro Reaktionsrohr geschüttet, wobei 200 ml auf der Eintrittsseite mit 200 ml Raschig-Ringen verdünnt werden. Der Raum im oberen Teil des Reaktionsrohres wird mit Raschig-Ringen gefüllt.



030031/0860

500 ml pro Reaktionsrohr in des Acroleinoxidationskatalysators der unten angegebenen Zusammensetzung werden in ähnlicher Weise in das Reaktionsgefäß der zweiten Reaktionsstufe eingefüllt, 150 ml d s Katalysators im Eintrittsteil werden mit 75 ml Raschig-Ringen 5 verdünnt.

$Sb_{100}Ni_{45}Mo_{35}V_7Nb_3Cu_3Si_{80}$
Sauerstoff nicht angegeben

Die Reaktionsgefäße der ersten und zweiten Reaktionsstufe werden jeweils auf $310^{\circ}C$ bzw. $280^{\circ}C$ erhitzt. Ein Gasgemisch von 10 % 10 Propylen, 15 % Dampf und 75 % Luft wird auf $200^{\circ}C$ vorerhitzt und als Eintrittsgas mit einem Durchfluß von 2 240 l/h (bezogen auf $0^{\circ}C$ und Normaldruck) in das Reaktionsgefäß der ersten Reaktionsstufe eingeleitet. Der Druck in dem Reaktionssystem wird auf $10 N/cm^2$ gehalten. Das Austrittsgas der zweiten Reaktionsstufe wird auf etwa $40^{\circ}C$ 15 gekühlt und in Gas und Flüssigkeit getrennt. Der Druck des Restgases wird mittels eines Kompressors mit einem Durchsatz von 650 l/h erhöht. Das Restgas wird mit 650 l Luft gemischt und in die Einlaßdüse der ersten Reaktionsstufe rückgeführt. Der Strom des Gasgemisches der in der ersten Reaktionsstufe gebildeten Gase wird auf einer Temperatur von 20 etwa $250^{\circ}C$ gehalten und dem Reaktionsgefäß der zweiten Reaktionsstufe zugeführt.

Die Ergebnisse der Reaktion sind in der folgenden Tabelle 8 angegeben. Auch nach Ablauf von 60 Tagen läßt sich keine Verschlechterung feststellen. Die Temperaturen im Eintrittsteil und Austrittsteil 25 der ersten Reaktionsstufe sind stabil. Es zeigt sich nichts Ungewöhnliches.

Tabelle 8

30

Zeitablauf	Propalen- Umwandlung (%)	AL- Umwandlung (%)	AA- Ausbeute (%)
1 Tag	98,4	99,2	83,5
35 60 Tage	97,9	99,0	85,5